



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

US-10016
(9945)

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 2月16日

出願番号
Application Number:

特願2001-040237

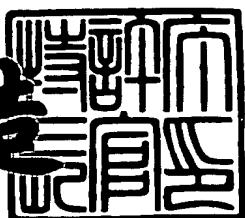
出願人
Applicant(s):

ワイケイケイ株式会社

2001年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3032173

【書類名】 特許願
【整理番号】 JL0P9945
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01F 7/44
A61K 7/02
【発明の名称】 薄片状 α -アルミナ粒子及びその製造方法
【請求項の数】 5
【発明者】
【住所又は居所】 富山県黒部市生地神区86
【氏名】 紫藤 隆一
【発明者】
【住所又は居所】 富山県黒部市沓掛844-2
【氏名】 福田 雄史
【特許出願人】
【識別番号】 000006828
【氏名又は名称】 ワイケイケイ株式会社
【代理人】
【識別番号】 100078994
【弁理士】
【氏名又は名称】 小松 秀岳
【選任した代理人】
【識別番号】 100089299
【弁理士】
【氏名又は名称】 旭 宏
【選任した代理人】
【識別番号】 100094709
【弁理士】
【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013479

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄片状 α -アルミナ粒子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径0.5~25 μm 、平均粒径/粒子厚みで表されるアスペクト比が50(50は含まず)~2000の扁平形状からなることを特徴とする薄片状 α -アルミナ粒子。

【請求項2】 リン酸化合物がアルミナ粒子に対し、酸化物換算にて P_2O_5 として0.2~5.0wt%存在してなる請求項1記載の薄片状 α -アルミナ粒子。

【請求項3】 前記粒子のゼータ電位が0を示す等電位点が、pH2~5を示す請求項1又は2記載の薄片状 α -アルミナ粒子。

【請求項4】 アルミナ水和物及びアルミナゲルを出発原料として、原料の平均粒径は2 μm 以下、最大粒径を5 μm 以内とし、更にアルミナ水和物またはアルミナゲルを1モルに対し、リン酸イオンを 1.0×10^{-3} ~ 1.0×10^{-1} モル添加して水系スラリーを水熱合成することを特徴とする請求項1、2又は3記載の薄片状 α -アルミナ粒子の製造方法。

【請求項5】 アルミナ水和物及びアルミナゲルを出発原料として、リン酸イオンの他に種晶として粒径1 μm 未満、比表面積5 m^2/g 以上の α -アルミナ粒子を原料1モルに対して 1.0×10^{-6} ~ 5.0×10^{-3} モル添加して水熱合成し、薄片状粒子の粒径を制御することを特徴とする請求項4記載の薄片状 α -アルミナ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アスペクト比が極めて大きく、又、ゴム・プラスチック用フィラー及び顔料、塗工材として樹脂に混練する際に分散性が良く、さらに、精密研磨用スラリー・化粧用途として水系溶媒に添加した際にも容易に单一粒子として分散し、安定分散状態を維持するため、粒子の配向性が良好な薄片状の α -アルミナ粒子および当該粒子の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

バイヤー法などで得られる水酸化アルミニウムやアルミニウムイオンの中和処理によって得られるアルミナゲルを出発物質として板状アルミナ粒子を製造する方法として、鉱化剤を添加するか焼法等（特公昭35-6977号公報）がある。しかし、当処理粉体中には凝集した板状粒子が多く存在し、樹脂成分中に添加しても樹脂の機械的強度向上や塗料化したときの光沢感が得られにくい問題があった。

【0003】

そこで水酸化アルミニウムを水性スラリーにし、オートクレーブ中で水熱処理を行って、粒子形状が均一で分散性の良い板状粒子を合成する方法が確立されて、得られた粒子の樹脂への混練時における分散性は向上した（特開平5-17132号公報等）。しかしかかるアルミナ粉体でも、精密研磨用途や化粧品用途として板状粒子を水系溶媒に添加しスラリーとして使用する場合、溶媒内で分散が進行しにくかったり分散後再凝集を起こしやすかったりして、結果として被研磨品の表面粗さを小さくし難かったり、化粧品粉体の進展性や塗布後の光輝性が十分に得られにくい等の問題点を抱えていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

樹脂や各種溶媒に混合、混練する際、製品として成形体の緻密化、機械的物性の向上、また塗膜およびスラリーの安定性、塗布後の乾燥体の光輝性の向上を図るには、樹脂成分や各種溶媒中の薄片状粒子に高い分散性が必要とされるが、そのためには凝集粒子の削減、粒子表面と分散媒体との親和性、粒子の表面荷電状態が全て良好でないと実現できない。

【0005】

そこで、本発明の目的は水熱合成法で得られるアルミナ粒子の特徴である均一な形状、单一粒子の分散性を維持しながら、扁平で且つ水系溶媒に対して安定した分散状態を維持できる配向性の良好な薄片状粒子を合成することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

- (1) 平均粒径 0.5 ~ 25 μm 、平均粒径／粒子厚みで表されるアスペクト比が 50 (50 は含まず) ~ 2000 の扁平形状からなることを特徴とする薄片状 α -アルミナ粒子、及び、
- (2) リン酸化合物がアルミナ粒子に対し、酸化物換算にて P_2O_5 として 0.2 ~ 5.0 wt % 存在してなる前記 (1) 記載の薄片状 α -アルミナ粒子、
- (3) 前記粒子のゼータ電位が 0 を示す等電位点が、pH 2 ~ 5 を示す前記 (1) 又は (2) 記載の薄片状 α -アルミナ粒子、

に係るものである。

【0007】

そしてその製造法として、

- (4) アルミナ水和物及びアルミナゲルを出発原料として、原料の平均粒径は 2 μm 以下、最大粒径を 5 μm 以内とし、更にアルミナ水和物またはアルミナゲルを 1 モルに対し、リン酸イオンを 1.0×10^{-3} ~ 1.0×10^{-1} モル添加して水系スラリーを水熱合成することを特徴とする前記 (1)、(2) 又は (3) 記載の薄片状 α -アルミナ粒子の製造方法、並びに、
- (5) アルミナ水和物及びアルミナゲルを出発原料として、リン酸イオンの他に種晶として粒径 1 μm 未満、比表面積 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の α -アルミナ粒子を原料 1 モルに対して 1.0×10^{-6} ~ 5.0×10^{-3} モル添加して水熱合成し、薄片状粒子の粒径を制御することを特徴とする前記 (4) 記載の薄片状 α -アルミナ粒子の製造方法、

に係るものである。

【0008】

本発明において製造される薄片状アルミナの形状は図 1 のようになる。従来の水熱合成法で合成される α -アルミナ粒子は図 2 のように (n, c, a, r) 等の面にて構成されるが、本発明の薄片状粒子は (n, c) 面でのみ構成される。ここで言う粒子径とは c 面の長軸径、アスペクト比は (c 面の長軸径) / (2 つの c 面間で表される厚み L) で表される。算出法は電子顕微鏡で任意に選んだ 1

0枚の粒子の平均を取る。

【0009】

粒子径は0.5 μm ～25 μm 、より好ましくは2 μm ～20 μm を有するのに対し、厚みしが薄いため、アスペクト比は50（50は含まず）～2000、好ましくは50（50は含まず）～200、さらに好ましくは55～200、さらには60～200となる。厚みしが、前記条件を満たす範囲であるが、特には0.01 μm ～0.2 μm であることが好ましい。

【0010】

本発明の目的を達成する α -アルミナ粒子とするには、平均粒径及びアスペクト比が重要であり、上記の範囲とすることが必要であり、より効果を高めるには、特に粒子の配向性を高めるためには、上記好ましい範囲とすることが有効である。

【0011】

本発明において原料である水酸化アルミニウム、アルミナ水和物は特に限定されるものではなく、バイヤー法工程より得られたギブサイト型水酸化アルミニウムやアモルファス状のものが使用できる。

【0012】

これらの原料はあらかじめ粒度調整を行い、平均粒径は2 μm 以下、最大粒径を5 μm 以内、好ましくは平均粒径は0.2 μm ～1.5 μm にするとよい。原料の微細化（平均粒径<0.2 μm ）は合成後の粒子径が小さくなりすぎ、アスペクト比は相対的に小さくなる。さらに粒子径が小さくなると緻密な凝集粒子が発生し、樹脂や水系スラリーに添加したとき单一粒子へ分散が進まない。最大粒径5 μm を超える原料を使用した場合、合成後に薄片状粒子が強固に凝集した二次粒子が発生し分散性は向上しない。

【0013】

原料粉体の粒度調整方法は、ボールミル、媒体攪拌ミルが主に用いられるが、これに限定されるものではない。

【0014】

本発明は、上記原料と水を混合したスラリーを水熱合成する。このスラリーの

濃度は、1wt%～60wt%、好ましくは20wt%～50wt%である。60wt%を超えると凝集粒子が発生する傾向を示すためである。

【0015】

薄片状粒子の厚さを薄くし、アスペクト比を大きくするには、リン酸イオンを $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ の範囲内で、リン酸添加量を増やすことが有効である。リン酸イオンを添加する場合、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸の水溶液を添加するが必ずしもこれに限られるものではない。ホスホン酸、ホスフィン酸や、リン酸二水素ナトリウム、リン酸一水素アンモニウム等のリン酸塩であっても構わない。原料1モルに対しリン酸添加量が 1.0×10^{-3} モル未満では合成後の粒子は厚みがありアスペクト比が50を超える薄片状粒子が合成できにくくなる。原料1モルに対しリン酸添加量が 1.0×10^{-1} モルを超えると合成後に薄片状粒子が凝集した二次粒子が多くなってしまう。

【0016】

薄片状粒子の平均粒径を制御するには原料と水を混合したスラリーに種晶として粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満、比表面積 $5 \text{m}^2/\text{g}$ 以上の α -アルミナ粒子を添加する方法が有効である。種晶は超音波等で分散させてスラリーの中に添加するのが望ましい。この条件で種晶を添加すると、添加量の増量に伴って合成後の薄片状アルミナ粒子を微細化することができる。粒径 $1 \mu\text{m}$ 以上の種晶を添加すると、合成後に厚みが $0.2 \mu\text{m}$ 以上ある粒子が増え、薄片状粒子はできにくくなる。比表面積が $5 \text{m}^2/\text{g}$ 未満の種晶では粒径の制御は難しい。添加量は原料1モルに対して $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルが好ましい。 5.0×10^{-3} モル以上添加しても、粒径を微細化させる効果は小さくなってしまう。上記の種晶添加により、薄片状アルミナの平均粒径を $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の間で制御することができる。

【0017】

水熱合成の反応温度は 400°C 以上であり、好ましくは 450°C 以上である。スラリーの最高温度が $400 \sim 450^\circ\text{C}$ になる場合、 α -アルミナ化の反応を完了させるために昇温後、温度保持時間を24時間以上要する。合成圧力は $1.0 \text{M Pa} \sim 2.5 \text{M Pa}$ 、好ましくは $1.5 \text{M Pa} \sim 2.0 \text{M Pa}$ とする。合成温度・圧力

の関係は $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系状態図で $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (コランダム) の範囲でなければならない。合成圧力 10 MPa 以上を要するのは、この範囲を外れた低圧下では、薄片状粒子の他に粒状形をした粒子の混在状態で合成され、粒子径のばらつきが大きくなる。また合成圧力 20 MPa 以上になると粒子は厚肉化の傾向を示し、25 MPa を超えると厚肉化しすぎるので好ましくない。

【0018】

【作用】

本発明により、平均粒径 $0.5 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 50 (50 は含まず) ~ 2000 である薄片状 α -アルミナ粒子を合成することができる。その際、種晶の添加量を規定することによって平均粒子径が上記範囲にて制御できる。

【0019】

この粒子は凝集粒子が少なく、フィラーとしてプラスチック及びゴムの中に混練したとき、薄片状粒子は良分散状態となる。さらに粒子の扁平性が高いので、この樹脂とフィラーの複合体をシート状に成形した時の成形体の引張強度、ステイフネス等の機械的強度が向上する。また、成形後の温度低下に伴う収縮率も低下する。

【0020】

また、塗料用顔料や塗工剤として使用した場合、塗装後薄片状粒子は塗膜中に平行に配向することにより、塗膜の劣化を防ぎ、また塗膜内部への腐食物質の侵入防止効果が期待できる。塗膜表面への粒子の突出は確認されないことから、優れた表面平滑性を持ち、光沢性を示す塗膜とすることができます。

【0021】

さらに、この粒子の特徴として、水系溶媒との親和性も良好であり、攪拌等の簡単な分散操作で安定的な单一粒子の分散状態を維持することが可能になる。ゆえに、精密研磨用スラリーや化粧用途として水系溶媒に分散させて使用した場合、非研磨物の表面平滑性の向上や液体化粧品の安定性、進展性向上が期待できる。水系溶媒中で本粒子の分散性が良好な理由は定かではないが、最も重要な要因としては、 α -アルミナ粒子の薄片状形態にあり、上記平均粒子径であり、アス

ペクト比を有することが重要である。粒子の表面にリン酸イオンが存在し、粒子表面が若干帶電して粒子間に斥力が働くことが重要な要因の一つと推定される。さらに、ゼータ電位が0になる等電位点がpH2~5にあることにより、中性の化粧品中でも、安定に分散状態を維持することが可能になる重要な要因の一つと推定される。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、具体的な実施例について述べる。

実施例1

バイヤー法にて得られたギブサイト型水酸化アルミニウムを平均粒径1.1μmに調整し、原料1モルに対しオルトリン酸 3.0×10^{-3} モル添加し、50wt%濃度の水系スラリーにしてから、合成温度600°C、合成圧力15MPaにて水熱合成を行い、水洗、乾燥後白色の粉体を得た。

【0023】

粉体は平均粒径12.0μm、平均厚み0.15μm、アスペクト比は80の薄片状粒子であった。蛍光X線による粉体中の組成分析の結果、酸化物換算で P_2O_5 0.3wt%を含有していることが確認された。等電位点はpH4.3にあった。

【0024】

さらに粒子は、1)樹脂への添加、2)水性溶媒への添加実験を行い分散性をそれぞれ評価した。

【0025】

1) それぞれの粒子100部に対し、アクリルラッカー（水谷ペイント製）50部、トルエン20部、メチルエチルケトン10部を添加し、ホモジナイザーにて（ika製 LR-41B, 1000rpm）5分間攪拌を行い、ガラス板上にこのスラリーを塗布後、50°Cで1時間加熱乾燥し硬化した。

【0026】

2) それぞれの粒子100部に対し、純水を40部添加し、ホモジナイザーにて（ika製 LR-41B, 1000rpm）5分間攪拌を行い、ガラス板上に

このスラリーを塗布後、120℃で30秒間乾燥させた。

【0027】

各々のガラス板上にある成形体をX線回折分析し、Lotgering法により、粉体の配向度を算出した。分散性が高い程配向度の数値は大きくなり、1に近い値を取る。1)樹脂添加実験の配向度は0.91、2)水性溶媒添加実験の配向度は0.84となった。

【0028】

実施例2

上記実施例1において、原料1モルに対し、オルトリニン酸の添加量を 1.0×10^{-2} モルに增量し、水熱合成を行い白色の粉体を得た。

【0029】

粉体は、平均粒径11.0μm、平均厚み0.07μm、アスペクト比は約160の薄片状粒子であった。粉体中の組成分析の結果、酸化物換算で P_2O_5 0.9wt%を含有していることが確認された。等電位点はpH3.8にあった。1)樹脂添加実験の配向度は0.90、2)水性溶媒添加実験の配向度は0.88となった。

【0030】

実施例3

上記実施例2において、オルトリニン酸の他、種晶として粒径0.1μmのα-アルミナ粒子（大明化学工業製：TM-DAR BET 比表面積 $14\text{ m}^2/\text{g}$ ）を原料1モルに対し 8.0×10^{-6} モル添加し、水系スラリーにして水熱合成を行い白色の粉体を得た。

【0031】

粉体は、平均粒径7.5μm、平均厚み0.05μm、アスペクト比は150の薄片状粒子であった。粉体中の組成分析の結果、酸化物換算で P_2O_5 0.8wt%を含有していることが確認された。等電位点はpH4.1にあった。1)樹脂添加実験の配向度は0.88、2)水性溶媒添加実験の配向度は0.82となった。

【0032】

実施例4

上記実施例2において、オルトリン酸の他、種晶として粒径0.1 μm の α -アルミナ粒子（大明化学工業製：TM-DAR BET 比表面積14 m^2/g ）を原料1モルに対し 8.0×10^{-5} モル添加し、水系スラリーにして水熱合成を行い白色の粉体を得た。

【0033】

粉体は、平均粒径4.8 μm 、平均厚み0.04 μm 、アスペクト比は120の薄片状粒子であった。粉体中の組成分析の結果、酸化物換算で P_2O_5 0.8 wt %を含有していることが確認された。等電位点はpH 4.5にあった。1)樹脂添加実験の配向度は0.89、2)水性溶媒添加実験の配向度は0.81となつた。

【0034】

比較例1

上記実施例1において、原料の平均粒径を4.0 μm に調整して、オルトリン酸を添加せずに水系スラリーにして水熱合成を行い、水洗、乾燥後白色の粉体を得た。

【0035】

粉体は、平均粒径5.0 μm 、平均厚み0.75 μm 、アスペクト比は約7の板状粒子であった。粉体中の組成分析の結果、酸化物換算で P_2O_5 は含有されていないことが確認された。等電位点はpH 7.9にあった。1)樹脂添加実験の配向度は0.42、2)水性溶媒添加実験の配向度は0.39となつた。

【0036】

比較例2

上記実施例2において、種晶として粒径2.0 μm 、比表面積15 m^2/g の α -アルミナ粒子を原料1モルに対し 8.0×10^{-5} モル添加し、水系スラリーにして水熱合成を行い白色の粉体を得た。

【0037】

粉体は、平均粒径10.5 μm 、平均厚み0.30 μm 、アスペクト比は35の粒子であった。粉体中の組成分析の結果、酸化物換算で P_2O_5 0.8 wt %を

含有していることが確認された。等電位点は pH 3.7 にあった。1) 樹脂添加実験の配向度は 0.60、2) 水性溶媒添加実験の配向度は 0.43 となった。

各種粉体の製造条件を表1、粉体の粒子形状、組成、分散性を示す配向度を表2に示す。

【0038】

【表1】

表 1

	合 成 条 件				
	原料粒径 (μm)	H_3PO_4 添加量 (mol/原料 1mol)	種晶粒径 (μm)	種晶比表面積 (m^2/g)	種晶添加量 (mol/原料 1mol)
実施例 1	1.1	3.0×10^{-3}		添加無し	
実施例 2	1.1	1.0×10^{-2}		添加無し	
実施例 3	1.1	1.0×10^{-2}	0.1	14	8.0×10^{-6}
実施例 4	1.1	1.0×10^{-2}	0.1	14	8.0×10^{-5}
比較例 1	1.1	添加無し		添加無し	
比較例 2	1.1	1.0×10^{-2}	2.0	1.5	8.0×10^{-5}

【0039】

【表2】

表 2

	粒 子 形 状			等電位点 PH	P_2O_5 含有 量 (wt%)	配向度	
	平均粒径 (μm)	平均厚み (μm)	アスペクト比			樹脂添加 実験	水性溶媒 添加実験
実施例 1	12.0	0.15	80	4.3	0.3	0.91	0.84
実施例 2	11.0	0.07	160	3.8	0.9	0.90	0.88
実施例 3	7.5	0.05	150	4.1	0.8	0.88	0.82
実施例 4	4.8	0.04	120	4.5	0.8	0.89	0.81
比較例 1	5.0	0.75	7	7.9	0	0.42	0.39
比較例 2	10.5	0.30	30	3.7	0.8	0.60	0.43

【0040】

【発明の効果】

以上のように本発明の薄片状 α -アルミナ粒子の効果として、平均粒径 0.5 ~ 25 μm 、アスペクト比 50 (50 は含まず) ~ 2000 である薄片状 α -アルミナ粒子であり、单一粒子の分散性を維持しながら、扁平で且つ水系溶媒に対

して安定した分散状態を維持することができるため、粒子の配向性を向上させることができる。

【0041】

特に、粒子中に含まれるリン酸イオンの効果により、樹脂中に混練する時だけでなく、水系溶媒に添加させた際にもより容易に单一粒子に分散し高分散性の特徴を発揮するアルミナ粒子を提供することができる。この粉体をフィラーとして混練したプラスチックやゴム等は、その優れた分散性により補強効果が得られる。また、塗料用顔料や塗工剤として各種溶媒に分散させて使用した場合、塗料の粘度上昇が抑えられることにより、流動性、塗工性が維持できる。塗装後、薄片状粒子は塗膜中に平行に配向することにより、塗膜の劣化を防ぎ、また塗膜内部への物質の侵入防止効果が期待できる。また表面の平滑性が高く、光沢性のある塗膜を得ることができる。さらに当粉体を使用した研磨用スラリーは、被研磨物の表面平滑性を向上させることができ、化粧品として当粉体を使用すると進展性の向上効果も発揮することができる。

また、本発明の薄片状 α -アルミナ粒子の製造方法によれば、上記優れた特性を有する薄片状 α -アルミナ粒子を容易に、さらに効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

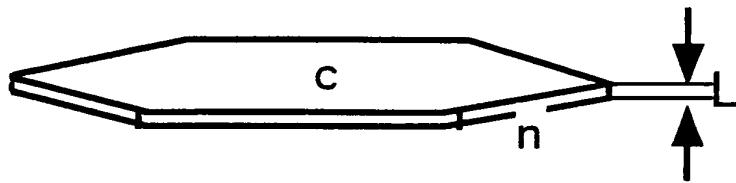
図1は本発明により製造される薄片状粒子の形状を表す模式図である。

【図2】

従来の水熱合成法により作製される板状粒子の形状を表す模式図である。

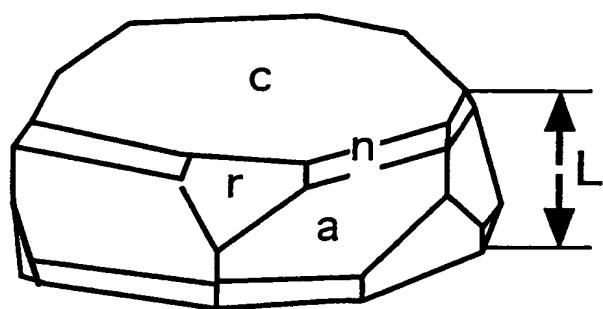
【書類名】 図面

【図1】



(n,c)

【図2】



(n,c,a,r)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水熱合成法で得られるアルミナ粒子の特徴である均一な形状、単一粒子の分散性を維持しながら、扁平で且つ水系溶媒に対して安定した分散状態を維持できる薄片状粒子を合成する。

【解決手段】 平均粒径0.5~25μm、平均粒径/粒子厚みで表されるアスペクト比が50(50は含まず)~2000の扁平形状からなることを特徴とする薄片状α-アルミナ粒子である。リン酸化合物がアルミナ粒子に対し、P₂O₅として0.2~5.0wt%存在してなる。又、アルミナ水和物及びアルミナゲルを出発原料として、原料の平均粒径は2μm以下、最大粒径を5μm以内とし、更にアルミナ水和物またはアルミナゲルを1モルに対し、リン酸イオンを1.0×10⁻³~1.0×10⁻¹モル添加して水系スラリーを水熱合成する製造方法である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-040237
受付番号	50100218928
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 2月19日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成13年 2月16日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000006828]

1. 変更年月日 1994年 8月19日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区神田和泉町1番地
氏 名 ワイケイケイ株式会社